

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-285677

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

B09B 3/00

B09B 3/00

C02F 1/74

C02F 11/06

C23F 11/18

C23F 13/00

C23F 15/00

(21)Application number : 10-091222

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 03.04.1998

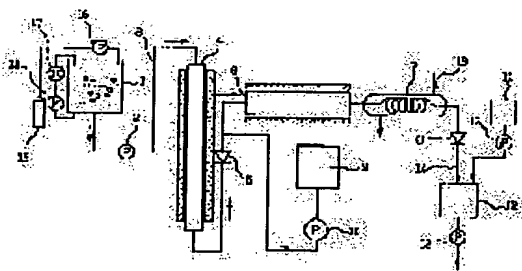
(72)Inventor : KIKUCHI EIJI
KUNIYA JIRO

(54) TREATMENT OF ORGANIC WASTE AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve stress corrosion cracking resistance in high temp. high pressure water in a supercritical state or a subcritical state by controlling the concentration of dissolved oxygen in water to equal to or below a specific value and decomposing an organic material in the presence of a steam reforming catalyst.

SOLUTION: The organic material is decomposed in the presence of the steam reforming catalyst by controlling the concentration of dissolved oxygen in water to \leq about 200 ppb, preferably \leq about 160 ppb. That is, a slurried plastic in a waste slurry tank 1 is fed to a reaction tube 4 for supercritical water by a high pressure pump 2 for supercritical water and is decomposed in water having ≤ 200 ppb dissolved oxygen concentration in the presence of the steam reforming catalyst. Next, the slurried plastic is fed to a reaction tube 6 for subcritical water and decomposed in the subcritical water. Next, the cooling by a cooler 7 and the neutralization in a neutralization vessel 2 are performed. As a result, the generation of the stress corrosion cracking is prevented and for example, polyvinyl chloride is almost completely decomposed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-285677

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
B 0 9 B 3/00		B 0 9 B 3/00	3 0 3 H	
	Z A B	C 0 2 F 1/74	1 0 1	
C 0 2 F 1/74	1 0 1			A
	11/06			
C 2 3 F 11/18		C 2 3 F 11/18		A
		13/00		

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-91222

(22) 出願日 平成10年(1998)4月3日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 菊池 英二

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 国谷 治郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

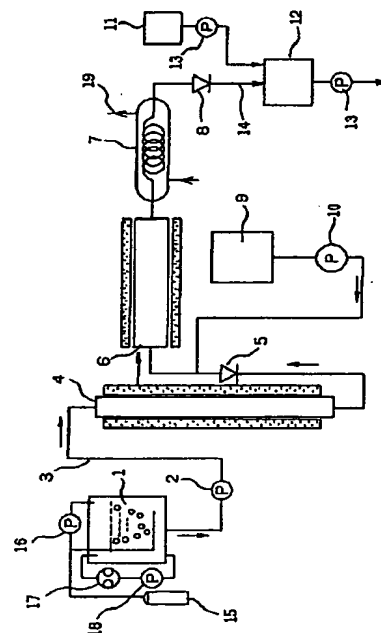
(54) 【発明の名称】 有機廃棄物の処理方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、亜臨界及び超臨界状態の水によって有機物を分解する際の反応容器材料、配管材料などの応力腐食割れを防止するとともに難分解性の有機廃棄物の処理方法及びその装置を提供することにある。

【解決手段】本発明は、超臨界水又は亜臨界水で有機廃棄物を完全に加水分解する方法及びその装置において、前記水の溶存酸素量を200ppb以下とすること、不活性ガスを注入、水素、ヒドラジン等の還元剤を注入するとともに、反応器の中に水蒸気改質触媒を設けて有機廃棄物を処理する方法及びその装置にある。

図 7



【特許請求の範囲】

【請求項1】超臨界水又は亜臨界水にて有機物を分解する方法において、前記水の溶存酸素濃度が200ppb以下及び水蒸気改質触媒存在のもとで前記有機物を分解することを特徴とする有機廃棄物の処理方法。

【請求項2】超臨界水又は亜臨界水にて有機物を分解する方法において、前記水に不活性ガスを吹き込むことを特徴とする有機廃棄物の処理方法。

【請求項3】超臨界水又は亜臨界水にて有機物を分解する方法において、前記水に還元剤を注入することを特徴とする有機廃棄物の処理方法。

【請求項4】超臨界水又は亜臨界水にて有機物を分解する方法において、前記水に水素、ヒドラジン及びモルホリンの少なくとも1つを添加することを特徴とする有機廃棄物の処理方法。

【請求項5】金属製反応器内亜臨界水にて有機物を分解する方法において、前記水に接する前記反応器の腐食電位を前記反応器の応力腐食割れ発生電位より卑な電位に制御するとともに、水蒸気改質触媒の存在のもとで前記有機物を分解することを特徴とする有機廃棄物の処理方法。

【請求項6】有機物を水蒸気改質触媒の存在のもとで超臨界水にて分解した後、亜臨界水にて酸化させる方法であって、前記超臨界水の溶存酸素濃度が200ppb未満であり、前記亜臨界水の溶存酸素濃度が200ppb以上であることを特徴とする有機廃棄物の処理方法。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の方法によって有機物を超臨界水にて分解した後、亜臨界水にて酸化させる方法であって、前記亜臨界水に酸化剤を添加することを特徴とする有機廃棄物の処理方法。

【請求項8】高圧ポンプによって有機物からなる処理原料及び純水を供給する供給部、前記処理原料と純水とを該純水の超臨界又は亜臨界状態にて反応させ前記処理原料を分解させる反応器、該分解した前記有機物を冷却する冷却器及び前記供給部に不活性ガスの注入装置又は還元剤の注入装置を有し、前記反応器内に水蒸気改質触媒が設けられていることを特徴とする有機廃棄物の処理装置。

【請求項9】請求項8において、前記供給部に前記純水中の溶存酸素量を測定する溶存酸素濃度計が設けられている有機廃棄物の処理装置。

【請求項10】高圧ポンプによって有機物からなる処理原料及び純水を供給する供給部、前記処理原料と純水とを該純水の超臨界又は亜臨界状態にて反応させ前記処理原料を分解させる反応器、該分解した有機物に酸化剤を加え前記純水の亜臨界状態で酸化させる反応器、該酸化した有機物を冷却する冷却器及び前記供給部に不活性ガスの注入装置又は還元剤の注入装置を有し、前記反応器内に水蒸気改質触媒が設けられていることを特徴とする有機廃棄物の処理装置。

【請求項11】高圧ポンプによって有機物からなる処理原料及び純水を供給する供給部、前記処理原料と純水とを該純水の亜臨界状態にて反応させ前記処理原料を分解させる反応器、該分解した前記有機物を冷却する冷却器及び前記反応器の電位を該反応器の応力腐食割れ発生電位よりも卑な電位に制御する制御手段を有し、前記反応器内に水蒸気改質触媒が設けられていることを特徴とする有機廃棄物の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な亜臨界及び超臨界状態の水によって有機物を分解する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、有機性の廃水、廃棄物等の処理には、生物学的処理や焼却、熱分解などの方法がとられてきた。有機性の廃水及び廃棄物には、下水汚泥、廃プラスチック、シュレッダーダスト、都市ごみ混合廃棄物などがある。これらの廃水廃棄物処理法の問題点としては、生物学的処理法には処理時間と分解性能に限界があり、焼却処理法にはダイオキシンなどの有害物質発生の問題などの課題が残されている。一方、ダイオキシン、フロンガス及びフロン含有物質のような難分解性有機化合物については、特開平2-274269号公開に示されるように、超臨界水酸化法により極めて短時間でフロンを99%分解でき、次世代の処理技術として注目されている。ところが、これまでに数多くのパイロット試験が行われたにもかかわらず、超臨界水酸化分解技術を採用した商用プラントはほとんど稼働していないのが現状である。これは、主に超臨界水酸化環境の過酷な温度圧力条件と塩酸、弗酸等による腐食に対して実用に耐える材料の選定や最適なシステム環境の選定が見出されてこなかったためと考えられる。すなわち、超臨界水では塩素による応力腐食割れが発生することが知られており、このような腐食損傷挙動は亜臨界水の場合も同様の傾向が得られている。

【0003】高温高圧純水に対する耐応力腐食割れ性特開平3-113397号公報に溶存酸素濃度を51～100ppbにすることが知られている。

【0004】超臨界水酸化分解技術を適用した廃棄物処理プラント用材料には、Inconel 625やHastelloy C276のようにニッケル基合金やコバルト基合金などが使用されている。該プラントには、有機物の分解生成物である塩化水素や弗化水素が多量存在することから、高濃度のアニオン、低pHなどによる応力腐食割れの発生が懸念されている。

【0005】応力腐食割れは、冶金的、力学的諸因子に、環境の腐食作用が重畳したときに発生する。冶金的因子としては材料の鋭敏化、粒界偏析、粒界析出などが考えられる。環境の腐食作用としては、有機物の分解に

よる塩酸や弗酸の生成、各種アニオンの濃縮などが挙げられる。また、有機物分解促進剤の添加による高濃度の酸化剤や水酸化アルカリ溶液の添加があり、局所的にハロゲンイオンが数%~数十%にも到達すると予想される極めて厳しい腐食性環境に曝されるので、腐食は複雑であるため従来技術から予想することはむずかしい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これまで、有機性の廃棄物を超臨界の状態では処理すると分解生成物である塩酸などの発生によって反応容器や配管が損傷するという問題があった。これは、主に超臨界水酸化環境の過酷な温度圧力条件と塩酸、弗酸等による腐食に対して実用に耐える金属材料の選定や最適なシステム環境の選定が見出されてこなかったためと考えられる。

【0007】本発明の目的では、超臨界状態及び亜臨界状態の高温高圧水中において優れた耐応力腐食割れ性を有し、難分解性の有機廃棄物の処理方法及び装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、超臨界水又は亜臨界水にて有機物を分解する方法において、前記水の溶存酸素濃度を200ppb以下好ましくは160ppm以下、より好ましくは130ppm以下とし、水蒸気改質触媒の存在のもとで有機物を分解することを特徴とする。

【0009】また、本発明は、超臨界水又は亜臨界水にて有機物を分解する方法において、前記水に不活性ガスを吹き込むことにより、前述のように水中の溶存酸素濃度を低めることを特徴とする。

【0010】本発明は、超臨界水又は亜臨界水にて有機物を水蒸気改質触媒の存在下で分解する方法であって、前記水に還元剤を注入することにより同様に溶存酸素濃度を低めることを特徴とする。

【0011】前述の還元剤として、有機物を含む水に水素、ヒドラジン及びモルホリンの少なくとも1つを添加することを特徴とする。

【0012】本発明は、金属製反応器内亜臨界水にて有機物を水蒸気改質触媒の存在のもとで分解する方法であって、前記水に接する前記反応器の腐食電位を前記反応器の応力腐食割れ発生電位より卑な電位に制御することを特徴とする。

【0013】本発明は、有機物を水蒸気改質触媒の存在下で超臨界水にて分解した後、亜臨界水にて酸化させる方法であって、前記超臨界水の溶存酸素濃度が200ppb未満であり、前記亜臨界水の溶存酸素濃度が200ppb以上であることを特徴とする。

【0014】本発明は、前述のいずれかに記載の方法によって有機物を超臨界水にて分解した後、亜臨界水にて酸化させる方法であって、前記亜臨界水に酸化剤を添加することを特徴とする。

【0015】本発明は、高圧ポンプによって有機物から

なる処理原料及び純水を供給する供給部、前記処理原料と純水とをその超臨界又は亜臨界状態にて反応させ前記処理原料を分解させる反応器、該分解した前記有機物を冷却する冷却器及び好ましくは前記冷却した前記処理原料を気体、液体又は固体に分離する分離器を備え、前記供給部に不活性ガスの注入装置又は還元剤の注入装置を有し、その反応器内に水蒸気改質触媒が設けられていることを特徴とする有機廃棄物の処理装置にある。

【0016】本発明は、前記供給部に前記純水中の溶存酸素量を測定する溶存酸素濃度計が設けられている有機廃棄物の処理装置にある。

【0017】本発明は、高圧ポンプによって有機物からなる処理原料及び純水を供給する供給部、前記処理原料と純水とをその超臨界又は亜臨界状態にて反応させ前記処理原料を分解させる反応器、該分解した有機物に酸化剤を加え前記水の亜臨界状態で酸化させる反応器、該酸化した有機物を冷却する冷却器及び好ましくは前記冷却した前記処理原料を気体、液体又は固体に分離する分離器を備え、前記供給部に不活性ガスの注入装置又は還元剤の注入装置を有し、その反応器内に水蒸気改質触媒が設けられていることを特徴とする有機廃棄物の処理装置にある。

【0018】更に、本発明は、高圧ポンプによって有機物からなる処理原料及び純水を供給する供給部、前記処理原料と純水とを該純水の亜臨界状態にて反応させ前記処理原料を分解させる反応器、該分解した前記有機物を冷却する冷却器及び前記反応器の電位を該反応器の応力腐食割れ発生電位よりも卑な電位に制御する制御手段を有し、その反応器内に水蒸気改質触媒が設けられていることを特徴とする有機廃棄物の処理装置にある。

【0019】本発明者らは前記課題を解決すべく超臨界水中で最適なシステム環境やプラント材料の防食法について鋭意検討した結果、本発明に至った。

【0020】本発明によれば、酸素を含まない超臨界状態においてプラント材料の応力腐食割れによる損傷を防止しながら有機物を低分子量の炭化水素に分解し、更に触媒を用いて炭化水素を炭素ガスと水素に高分解率で分解する。

【0021】本発明の方法を効果的に実施するためには、有機性の廃水、廃棄物等と共に高温高圧の反応器内に供給する。このとき超臨界状態にある反応器に供給される水は、予め不活性ガスでバブリングして所定の溶存酸素濃度に調整したものである。ここで、有機物の加水分解により主として炭酸ガスや低級アルコールに分解される。

【0022】有機物の分解を促進するためには、有機物の分解促進剤が添加される。このような分解促進剤には水酸化アルカリが用いられる。加水分解生成物であるハロゲン化水素は生成と同時に水酸化アルカリにより中和される。一方、有機物の分解を促進するため加えられた

上記添加剤は、金属材料の応力腐食割れを加速する恐れがあり、このためにかえって、構造物の腐食を促進し易いという相反する面があったが、本発明を実施すれば分解促進剤が存在しても材料に対して悪影響をもたらすことはないと言える。

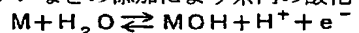
【0023】本発明では、有機性の廃水、廃棄物などを分解するため、酸素を含まない超臨界水中に一定時間浸漬する処理が実施される。この場合、無酸素の超臨界水中に曝すのは金属材料の腐食損傷を防止するためであり、超臨界水を触媒のなかを通過させるのはメラミン樹脂などの難分解性有機物を完全に短時間で酸化分解するためである。その結果、無酸素の分解反応は熱や加水分解によって炭素鎖を切るために有機物は完全に分解せず、比較的低分子量の炭化水素類が得られる。更に、比較的低分子量の炭化水素類が触媒作用によって、廃液中の有機物を全て炭酸ガスと水に分解する。このとき、反応容器、配管などを構成している金属材料の腐食損傷を防止するため、超臨界水中の溶存酸素濃度を所定の濃度範囲に制御するものである。

【0024】次に、有機物の酸化分解機構は以下のようになる。

【0025】酸素を含まない超臨界水中で有機物の炭素鎖を切り、比較的低分子量の炭化水素が得られる。低分子量の炭化水素は、触媒を用いて最終的に炭酸ガスと水素に分解される。メタノール分解の一例を示すと、次式のようになる。有機物を酸化分解するための触媒には遷移金属触媒や銅系触媒が用いられる。これらの触媒には Cu/SiO_2 , Pd/ZnO , Pd/SiO_2 , $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, Pd/MnO_2 , Pd/MgO , $\text{Pd/Cr}_2\text{O}_3$, Pd/TiO_2 , Pd/ZrO_2 , Pd/HfO_2 , PdLa_2O_3 , Ni/SiO_2 , Pt/SiO_2 などが用いられる。金属の含有量は白金系では0.2~3重量%、特に、0.5~1.5重量%が好ましく、Cu, Ni等の遷移金属では1~20重量%、特に5~15重量%が好ましい。

【0026】 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
以上述べたように、本発明は、有機物を酸化分解しつつ廃棄物プラント材料の損傷も防止することができる。

【0027】また、本発明は、純水中の酸化剤の存在と割れとの関係について検討した結果、酸化剤濃度を低減すると応力腐食割れの発生が抑制されることを明らかにしたものであり、この結果を踏まえて不活性ガスのバブリング、水素やヒドラジンなどの添加により系内の酸化*



【0032】本発明では、まず超臨界水環境で使用される材料の応力腐食割れを防止するには酸化剤の濃度を低減することである。すなわち、酸化剤を除去すれば新生面のアノード溶解を抑制し、結果的にpH低下やアニオン濃縮が抑制されることになる。

【0033】酸化剤を除去するためには反応容器内に導

* 剤を除去するようにしたものである。これにより、本発明は、まず超臨界状態で且つ無酸素状態で有機物を分解し、更に亜臨界状態で且つ有酸素状態で分解されなかった化学種を酸化分解しつつ廃棄物プラント材料の損傷も防止するものである。

【0028】本発明は、塩酸や弗酸などを主成分とする超臨界水環境及び亜臨界水環境に金属部材が接している場合、その金属部材の腐食電位を応力腐食割れが発生しなくなる電位より卑な電位に維持するため、系統内の酸化剤を除去するか、又は金属部材の腐食電位を特定な電位に制御するようにしたものである。

【0029】すなわち、超臨界水または亜臨界水に接した金属の腐食電位が、応力腐食割れが発生しなくなる電位よりも卑側に保持し、しかも金属表面に耐応力腐食割れ性に優れた酸化皮膜を形成させるものである。ここで、金属部材はオーステナイト系ステンレス鋼などのFe基合金、ニッケル基合金、コバルト基合金、チタン合金、ジルカロイ等の合金からなる耐食合金であって、これらは環境要因と材料要因と応力要因が重畳すれば応力腐食割れを生ずる金属である。

【0030】オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす酸化剤の有無について検討した結果、酸化剤の存在は応力腐食割れを発生させるが、逆に酸化剤を除去すれば応力腐食割れを抑制することがわかった。このように、酸化剤の存在が応力腐食割れを発生させるのは不動態皮膜の破壊過程と修復過程での新生面の活性溶解挙動に依存するものと考えられる。一方、オーステナイト系ステンレス鋼の歪電極試験結果及び腐食電位測定結果から、酸化剤濃度の増加はオーステナイト系ステンレス鋼の腐食電位を上昇させ、(1)式に示すように新生面のアノード溶解を著しく促進させることが明らかとなった。新生面の生成は、高応力による不動態皮膜の機械的な破壊とハロゲンイオンによる不動態皮膜の化学的な破壊に起因するものである。不動態皮膜が破壊されると、き裂先端では物質移動が制限される結果、(1)式のように多量の水素イオンが遊離し、電気的中性条件を満足させるため沖合いからハロゲンイオンが拡散するためpHの低下をもたらす、き裂先端での腐食を自触媒的に加速する。また、応力の増加は不動態皮膜を破壊して新生面の活性溶解を促進する。

【0031】

【化1】

… (1)

入する水を不活性ガスでバブリングすることにより水に溶存している酸素を除去するか、系統水に水素やヒドラジンなどを添加して反応容器内の酸素を水素と反応させて水に変化させればよい。低減すべき酸化剤の濃度は、反応容器内に導入する水中の溶存酸素濃度を200ppb以下であることが必要である。酸化剤を除去しても大き

な酸化力が存在する場合には、更に注入する水素量やヒドラジン量を増やすことも得策である。また、アルカリを添加すれば有機物の分解を促進するので、適量のアルカリの添加が有効であるが、アルカリを添加しなくても本発明の効果を発揮させることができる。

【0034】次に、亜臨界水環境で使用される材料は強酸化性環境に曝されることになるので電気防食を施すようにしたものである。電気防食による電位は応力腐食割れが発生しなくなる電位より卑な電位に保持することであり、応力腐食割れの電位依存性を詳細に検討した結果、好ましくは $-800\text{ mV}_{\text{SHE}} \sim -200\text{ mV}_{\text{SHE}}$ に設定するものである。また、不必要に電位を卑側に保持することは水素割れの発生を促進することになるので望ましくない。このような電気防食は、亜臨界水環境の酸化力や金属材料の耐食性を判断して実施するか否かを決定されるものであり、必ず実施しなければならないというものではない。また、有機物の分解生成物であるハロゲン化水素は水素割れを促進する可能性も予想されるので、アルカリを添加して中和するのが望ましい。

【0035】以上述べたように、上記電位域で金属表面に耐応力腐食割れ性に優れた酸化皮膜が形成され、このような電位域に金属部材の腐食電位を保持することにより、応力腐食割れを防止することができる。

【0036】本発明における有機物としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂、ポリウレタン、メラミン、PETなどの熱硬化性樹脂などが挙げられる。

【0037】本発明の方法を効果的に実施するためには、反応器に供給される水は、予め不活性ガスでバブリングするか、水素やヒドラジン等を添加したものである。あるいは、これらの物質を反応容器内に直接注入するようにしたものである。ここで、超臨界状態の場合は有機物の加水分解により主として炭酸ガスや低級のアルコールに分解される。また、亜臨界状態にある反応器に供給される水は、予め酸素ガスやオゾンガスでバブリングするか、これらの物質や過酸化水素を反応容器内に直接注入するようにしたものである。この場合、系統内に酸化剤が存在するので、応力腐食割れの発生を防止するため反応容器及び配管を構成している金属部材の腐食電位を所定の電位に保持するようにしたものである。保持電位は、オーステナイト系ステンレス鋼に代表されるFe基合金やインコネル600、ハステロイなどのNi基合金などの材料によって多少異なるが、 $-800\text{ mV}_{\text{SHE}} \sim -200\text{ mV}_{\text{SHE}}$ の範囲に集約される。

【0038】有機物の分解を促進するためには、有機物の分解促進剤が添加される。このような分解促進剤には水酸化アルカリが用いられる。加水分解生成物であるハロゲン化水素は生成と同時に水酸化アルカリにより中和される。一方、有機物の分解を促進するため加えられた上記添加剤は、金属材料の応力腐食割れを加速する恐れ

があり、このためにかえって、構造物の腐食を促進し易いという相反する面があったが、本発明を実施すれば分解促進剤が存在しても材料に対して悪影響をもたらすことはないと言える。

【0039】上記のように構成された本発明では、有機性の廃水、廃棄物などを分解するため、まず酸素を含まない超臨界水中に一定時間浸漬する処理が実施される。この場合、無酸素の環境条件に曝すのは金属材料の腐食損傷を防止するためであり、超臨界水に曝すのはメラミン樹脂などの有機物を完全に短時間で分解するためである。その結果、無酸素の分解反応は熱や加水分解によって炭素鎖を切るために有機物は完全に分解せず、比較的低分子量の炭化水素類が得られる。更に、超臨界水中に曝された有機物を含む廃液中に酸素を供給したものを亜臨界状態にして一定時間浸漬する。こうすると、廃液中の有機物は全て炭酸ガスと水に分解される。このとき、反応容器、配管などを構成している金属材料の腐食損傷を防止するため、金属材料の腐食電位を応力腐食割れが生じない電位に保持するものである。

【0040】本発明に係る反応器には、管型又は槽型反応器が用いられ、これらに用いられる金属部材にはオーステナイト系ステンレス鋼(C: 0.15%以下, Si: 1.00%以下(但し、SUSXM15J1は3.00%~5.00%), Mn: 10.00%以下, P: 0.20%以下, S: 0.030%以下, Ni: 3.00%~17.00%, Cr: 16.00%~28.00%, Mo: 1.00%~6.00%, Cu: 1.00%~4.00%, N: 0.10%~0.40%), フェライト系ステンレス鋼(C: 0.12%以下, Si: 1.00%以下, Mn: 1.25%以下, P: 0.040%以下, S: 0.030%以下(但し、SUS430鋼は0.15%以上), Cr: 11.00%~32.00%, Mo: 0.75%~2.50%, N: 0.015%以下), マルテンサイト系ステンレス鋼(C: 1.20%以下, Si: 1.00%以下, Mn: 1.25%以下, P: 0.060%以下, S: 0.030%以下(但し、SUS416, SUS420F及びSUS440Fは0.15%以上), Ni: 0.6%以下(但し、SUS431は1.25%~2.50%), Cr: 11.50%~18.00%, Mo: 0.75%以下), ニッケル基合金(C: 0.04%~0.18%, Cr: 1.00%~23%, Co: 29%以下, Mo: 28%以下, W: 4%以下, Nb+Ta: 5%以下, Ti: 3.3%以下, Al: 4.5%以下)のいずれか、又はこれらの組合せの材料が用いられ、電位を $-800 \sim -200\text{ mV}_{\text{SHE}}$ の範囲の卑な電位に制御することが好ましい。

【0041】物質の状態は、固体、液体及び気体の3つの相に分けられる。

【0042】図1の相ダイアグラムは、純水に対する3相の間の関係を示している。曲線AB, AC, ADは単一相ごとの境界を示している。これらの曲線上において

は各相は平衡状態で存在していることから、これらの曲線は「共存線」として知られているものである。曲線ACは液体と気体との間の平衡曲線であり、曲線ADは固定と液体との間の平衡曲線である。

【0043】図1の点Aは、3つの相が平衡状態で共存する三重点として知られている。蒸気圧曲線の最終点である点Cは、気体と液体との区別がなくなる気体-液体臨界点として知られている。この臨界点における温度及び圧力は各々臨界温度(T_c)および臨界圧力(P_c)として知られている。臨界温度 T_c 以上の温度では、圧力をいくら高くしても気体は液化しない。図1の斜線部分は超臨界流体領域であり、この領域内にある物質は(臨界温度 T_c 以上の温度に加熱され、臨界圧力 P_c 以上の圧力に加圧されている物質)は超臨界流体と呼ばれる。

【0044】超臨界状態においては、物質は部分的には気体として、また部分的には液体として行動する。水が超臨界状態にあると、水はその水素結合特性を失いやすくなり、水の誘電率も急激に小さくなることもあり、また、ベンゼンなどの炭化水素と混和しやすくなる。

【0045】本発明は超臨界状態にある水、または超臨界状態に近い状態亜臨界状態にある水を用いて、有機性の廃水、廃棄物を処理するものである。

【0046】超臨界状態は純水では374℃、218気圧であるが、処理温度として400~600℃が好ましい。亜臨界状態での処理温度として200~350℃が好ましい。

【0047】本発明は、プラスチックを反応器内で前述の超臨界水を含む高温熱水と接触、反応せしめ、ガス化するものである。

【0048】この場合、反応器内に予め充填される水の充填率は反応器内の圧力の大きさに直接影響し、かつ、得られるガス化率に関係し、目的に応じ適宜選択しうるが、通常、1容量%以上90容量%以下、好ましくは5~40容量%の範囲で適宜選択することができる。

【0049】また、反応温度としては200℃以上、好ましくは250ないし450℃とする。本発明の方法はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂など、ほとんど全てのプラスチックに適用することができる。

【0050】本発明の方法は反応器内に予め、反応触媒(反応助剤)を添加してもよい。この場合の反応触媒の例としては、NaOHなどのアルカリ、金属イオン(Niイオン、Feイオン)、SDBS(アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)などの界面活性剤、メチルアルコール、エチルアルコールなどアルコール類、その他固体触媒などを挙げることができる。なお、反応器としてステンレス鋼製など、反応触媒としての金属イオン源を

含むものを用いてもよい。

【0051】用いられる水としては、純水のほか、上述のように必要に応じて添加物、例えば触媒を含むものであってもよく、また、一度用いられた水を再度利用することもできるし、むしろ水を再度利用することによりガス化に好ましい場合もある。これは一度反応に使用した水に本発明の方法によるガス化に有用な成分(反応助剤)が含まれることによるものである。

【0052】本発明は、ゴムを主原料として製造されたタイヤ・ホース等の加硫ゴム製品を再資源化するため、硫黄あるいはパーオキサイドによって加硫されたゴムに、前述の純水、好ましくは1N以上の塩基性水溶液を添加し、超臨界域で分解し、加硫ゴムを油化するものである。

【0053】本発明は、前述と同様に超臨界又は亜臨界水によってフロン(含有物質)を分解するものである。

【0054】本発明におけるフロンとしては、例えば、 $CCl_2F(R-11)$ 、 $CCl_2F-CClF_2(R-113)$ 、 $CCl_2F_2(R-12)$ 、 $CClF_2-CClF_2(R-114)$ 、 $CHClF_2(R-22)$ 、 $CClF_2(R-13)$ 等が挙げられる。

【0055】温度としては、例えば380℃以上、圧力は水の臨界圧力以上の圧力、例えば300atm以上である。フロンの供給量は好ましくは水に対してモル比で1/100以下が望ましい。フロンが水素を含まないクロロフルオロメタンの場合には、この反応器においてほとんどが加水分解され、二酸化炭素、水及びハロゲン化水素となる。生成物のハロゲン化水素はアルカリで中和し無害化する。

【0056】分解速度を速めさらに完全に分解すると共に、無害化工程を簡略化するためには、反応器に供給する高温高压水にフロン分解促進剤を添加する。フロン分解促進剤としては、水酸化アルカリが好ましく用いられるが、この場合、加水分解生成物であるハロゲン化水素は生成と同時にアルカリにより中和され、反応混合物の腐食性が低下する。生じた塩はアルカリに比べて超臨界水中への溶解度は小さく、圧力又は温度をわずかに変えることにより、固体となって析出するのでサイクロン等の分離器で分離することができる。フロン分解促進剤としては、その他、鉄、鋼、亜鉛、銅、ジュラルミン、錫、錫/鉛合金、ガラス等の無機物が用いられる。

【0057】

【発明の実施の形態】実施例1

本実施例では、まず超臨界水環境に耐え得る材料及び最適なシステム環境を明らかにするため、400℃、0.1kmol/m³ HCl溶液中におけるAlloy600の応力腐食割れに及ぼす溶存酸素濃度の影響を定荷重試験法により検討した。

【0058】図2は、所定の溶存酸素濃度に調整した0.1kmol/m³ HCl溶液中におけるAlloy600(C:

0.06%, Si: 0.28%, Mn: 0.26%, P: 0.007%, S: 0.001%, Ni: 75.77%, Cr: 15.31%, Fe: 7.52%, Cu: 0.02%)の応力腐食割れ破断時間に及ぼす溶存酸素濃度の影響を定荷重応力型腐食割れ試験結果を示す。試験温度は400℃とした。ここで、溶存酸素濃度は2~8000ppbの範囲とした。実験には、予め素材に焼き鈍し処理(1030℃×65分→水冷)を施した後、更に時効処理(620℃×24h→炉冷+500℃×24h→炉冷)を施したものをを用いた。図の縦軸は応力腐食割れにより試験片が破断する時間を、横軸は0.1kmol/m³ HCl溶液中に含まれている溶存酸素濃度を示した。図中の×印はその時間で破断したこと、○印はその時間まで破断しなかったことを示す。溶存酸素濃度200ppb~8000ppbの範囲では応力腐食割れの発生がみられたが、溶存酸素濃度2~200ppb未満の範囲では応力腐食割れの発生は認められなかった。よって、本実施例によれば、特定の溶存酸素濃度範囲すなわち200ppb未満好ましくは160ppb以下、より好ましくは130ppb以下の溶存酸素濃度に保持すれば、応力腐食割れの発生を防止することができることが明らかとなった。

【0059】実施例2

次に、亜臨界水環境に耐え得る材料と最適なシステム環境を明らかにするため、288℃、0.1kmol/m³ HCl溶液中におけるSUS304鋼(Cr: 18.52%, Ni: 8.72%, C: 0.07%, Si: 0.70%, Mn: 1.56%, P: 0.023%, S: 0.003%)の応力腐食割れに及ぼす溶存酸素濃度の影響を応力腐食割れ試験法により検討した。

【0060】図3は、所定の溶存酸素濃度に調整した288℃、0.1kmol/m³ HCl溶液中におけるSUS304鋼の応力腐食割れ破断時間に及ぼす溶存酸素濃度の影響を定荷重応力型腐食割れ試験結果を示す。ここで、溶存酸素濃度は2~8000ppbの範囲とした。実験には、予め素材に溶体化処理(1050℃×30分→水冷)を施した後、更に時効処理(750℃×100min→炉冷+500℃×24h→炉冷)を施したものをを用いた。溶存酸素濃度200ppb~8000ppbの範囲では応力腐食割れの発生がみられたが、溶存酸素濃度2~200ppb未満の範囲では応力腐食割れの発生は認められなかった。したがって、本実施例によれば、特定の溶存酸素濃度範囲すなわち前述と同様に200ppb未満の溶存酸素濃度に保持すれば、応力腐食割れの発生を防止することができることがわかった。このように、本実施例によれば、応力腐食割れを防止するための溶存酸素濃度は材料や環境条件によらずほぼ同一の溶存酸素濃度範囲にあることが明らかとなった。

【0061】実施例3

次に、脱酸剤添加の一例として、Alloy600の応力腐食割れに及ぼすヒドラジンの影響について定荷重試験法によ

り検討した。

【0062】図4は、所定の溶存酸素濃度に調整した0.1kmol/m³ HCl溶液中におけるAlloy600(JIS規格)の応力腐食割れ破断時間に及ぼすヒドラジン添加量の影響を定荷重試験法により検討した結果を示す。試験温度は400℃とした。ここで、ヒドラジンの添加量は試験水中に含まれる全溶存酸素量に対するヒドラジン添加量をモル比で表している。供試材の熱処理条件は、焼き鈍し処理(1030℃×65分→水冷)及び時効処理(620℃×24h→炉冷+500℃×24h→炉冷)を施したものである。全溶存酸素量に対するヒドラジン添加量が0.4以下では応力腐食割れの発生がみられたが、ヒドラジン/溶存酸素のモル比が0.5~1.5の範囲では応力腐食割れの発生は認められなかった。したがって、本実施例によれば、全溶存酸素量に対するヒドラジン添加量が0.5倍以上に保持すれば、応力腐食割れの発生を防止することができることが明確となった。

【0063】実施例4

次に、水素注入量と応力腐食割れ感受性との関係の一例として、Alloy600の応力腐食割れに及ぼす水素の影響について定荷重試験法により検討した。

【0064】図5は、所定の溶存酸素濃度に調整した0.1kmol/m³ HCl溶液中におけるAlloy600(JIS規格)の応力腐食割れ破断時間に及ぼす水素注入量の影響を定荷重試験法により検討した結果を示す。試験温度は400℃とした。ここで、水素注入量は試験水中に含まれる全溶存酸素量に対する水素注入量をモル比で表している。供試材の熱処理条件は、焼き鈍し処理(1030℃×65分→水冷)及び時効処理(620℃×24h→炉冷+500℃×24h→炉冷)を施したものである。全溶存酸素量に対する水素添加量が1.8倍以下では応力腐食割れの発生がみられたが、溶存水素と溶存酸素のモル比が2.0~4.0の範囲では応力腐食割れの発生は認められなかった。したがって、本実施例によれば、全溶存酸素量に対する溶存水素の添加量が2.0倍以上に保持すれば、応力腐食割れの発生を防止することができることが明確となった。

【0065】実施例5

次に、Fe基合金の一例として、SUS304L鋼(Cr: 18.51%, Ni: 9.71%, C: 0.014%, Si: 0.56%, Mn: 0.99%, P: 0.031%, S: 0.003%)及びSUS316L鋼(Cr: 17.75%, Ni: 12.37%, C: 0.006%, Si: 0.47%, Mn: 0.82%, P: 0.018%, S: 0.003%)の応力腐食割れの電位依存性を検討した。

【0066】図6は、288℃、0.1kmol/m³ Na₂SO₄溶液中におけるSUS304L鋼及びSUS316L鋼の割れ形態と電位との関係を示す。SUS304L鋼及びSUS316L鋼のいずれの場合も-800~-200mV_{SSE}の範囲では

10

20

30

40

50

応力腐食割れの発生は認められなかった。したがって、本実施例によれば、亜臨界水に対して、応力腐食割れを防止するための電位域は $-800 \sim -200 \text{ mV}_{\text{SSE}}$ の範囲であることが明らかとなった。

【0067】実施例6

本発明方法を廃棄物処理プラントに応用した場合の有機物の分解について検討した実施例について説明する。

【0068】図7は、廃棄物処理装置の一例を示す系統図である。本装置は、まず臨界温度及び臨界圧力を超える温度・圧力（超臨界）条件にある高温高圧水中において且つ無酸素の状態にして有機物を分解し、更に亜臨界状態にある高温高圧水中において有酸素の状態にして酸化分解するものである。

【0069】本実施例の廃棄物処理プラントは以下の構成を有するものである。本装置は、無酸素の状態で且つ臨界温度及び臨界圧力を超える温度・圧力（超臨界）条件にある高温高圧水中において有機物を触媒を設けた反応管内に通過させて酸化分解するものである。

【0070】廃棄物スラリータンク1は反応管に導入するため、廃棄物を破碎して液状化させたプラスチックを入れるタンク、超臨界用高圧ポンプ2は廃棄物スラリーを反応管に高圧注入するためのポンプ、高圧配管3は高圧の廃棄物スラリーを閉じ込めるための配管、超臨界水用反応管4は超臨界水中でプラスチックを分解するための反応管、超臨界用保圧弁5は一定の高圧を維持するための装置、亜臨界水用反応管6は亜臨界水中でプラスチックを分解するための反応管、冷却器7は反応管を通過した高温の気体や液体を室温まで下げるための冷却器、亜臨界用保圧弁8は一定の高圧を維持するための装置、過酸化水素タンク9はプラスチックの加水分解生成物と酸素を反応させるための酸化剤、超臨界用高圧ポンプ1*

表 1

各種触媒	反応管への注入量 (g)		ポリ塩化ビニルの推定分解率 (%)
	水	ポリ塩化ビニル	
Cu/SiO ₂	100	5	99
Ni/SiO ₂	"	"	52
Pd/ZnO	"	"	99
Pd/SiO ₂	"	"	84
Pd/Al ₂ O ₃	"	"	99
Pd/ZrO ₂	"	"	99
Pd/La ₂ O ₃	"	"	99

【0073】本実施例から明らかなように、ポリ塩化ビニルはほぼ完全に分解できることが分かった。

【0074】本発明方法は廃棄物処理プラント構造材料の応力腐食割れの防止や有機物の分解にも有効である。

【0075】また、本装置はTi Grade 12 製の高温高圧配管を用いて通算2000時間まで運転したが、応力腐食割れ等のトラブル発生は認められなかった。

【0076】実施例7

*0は過酸化水素を反応管に高圧注入するためのポンプ、水酸化ナトリウム溶液タンク11は強酸性を呈する加水分解生成物を中和するための水酸化ナトリウム溶液を保管するためのタンク、中和槽12は強酸性を呈する加水分解生成物を中和するための反応槽、低圧ポンプ13は無害化した加水分解生成物を放出するためのポンプ、低圧配管14は無害化した加水分解生成物を閉じ込めるための配管、窒素ポンプ15は廃棄物スラリー中の溶存酸素濃度を低減するためのバブリング用ガスポンプ、エアポンプ16はバブリングガスを強制循環するためのポンプ、溶存酸素計17は廃棄物スラリーに含まれている溶存酸素濃度を測定するセンサー、水流ポンプ18は溶存酸素濃度を計測するための一定流量のポンプである。

【0071】実験は、本実施例のプラントを用いて、溶存酸素計により所定の濃度（溶存酸素濃度50ppb）までに低減されたことを確認した後、所定の温度まで昇温し、ポリ塩化ビニルの分解試験を行い、その分解率を測定した。内容積20ccの超臨界水用反応管4に水とポリ塩化ビニルを注入し、400℃で反応させた後、高圧注入した過酸化水素と超臨界水用反応管4を通過した液を亜臨界水用反応管内に導入して350℃で反応させ、冷却器7を通過した液をサンプリングして塩素イオン濃度を分析して、充填したポリ塩化ビニルの塩素イオンへの分解率を求めた。その結果を表1に示す。本実験に用いた各種触媒の組成は、重量で8%Cu-SiO₂、13%Ni-SiO₂、0.7%Pd-ZnO、0.6%Pd-SiO₂、0.8%Pd-Al₂O₃、0.9%Pd-ZrO₂、0.7%Pd-La₂O₃である。

【0072】

【表1】

本実施例では、実施例6に示す装置及び水蒸気改質触媒として前述のPd/Al₂O₃を用いて超臨界域での加硫ゴムの処理を行った。

【0077】溶媒種：水、好ましくは1～5Nの塩基性水溶液（一般的にはNaOH）

反応温度：400～500℃

反応時間：15～60分

50 試料ゴム濃度：10～70%

充填率：10～40%

加硫ゴムの油化の実施例について説明する。

【0078】EPDM 100重量部に対して、ジキシルジスルフィド 3重量部、酸化亜鉛 5重量部、硫黄 2重量部、促進剤DM 2重量部よりなる加硫ゴムを、裁断もしくは粉碎し、硫黄吸着剤としてZnOを添加した上、1N-NaOH水溶液中に加え、試料ゴム重量百分率を10～70%と変化させ（充填率は25%と一定）、温度420℃迄昇温速度40℃/分で昇温し、30分間分解・油化を行い、試料ゴム重量百分率の油収率に及ぼす影響を求めた。なお、その際、誘導式加熱炉・小型オートクレーブ等を使った、また、反応時間・試料ゴム重量百分率・充填率・油収率はそれぞれ次のように定義される。

【0079】試料ゴム重量百分率＝(ゴム重量/ゴム重量及び溶媒重量の和)×100

充填率＝(ゴム体積及び溶媒体積の和/高压容器内容積)×100

油収率＝(生成油重量/ゴム重量)×100

また、充填率を10～40%と変化させ（試料ゴム重量百分率は30%と一定にし）た以外、上記と同じ条件で分解・油化した時の充填率と油収率との関係を求めた。

【0080】その他、それぞれ反応温度を350～450℃、反応時間を5～30分、NaOH濃度を0～5Nと変化させた時の油収率及び粘着重量への影響を調べた。

（なお、粘着重量は、油状物をガラス管に入れ、その中にガラス棒を深さ1cmまで浸漬した後引き上げ、粘着した油状物重量を測定し、これを粘着重量とした。この重量を指標とし、油状物の相対的粘性を評価した。）生成油の主成分は、パラフィン系炭化水素であり、全体の5*30

表 2

高温高压水中でのフロンの分解率

No.	フロン	温度 ℃	充填量 (g)		推定圧力 (atm)	分解率(%)	
			水	フロン		Cl ⁻	F ⁻
1	R-113	400	1.5	0.31	200	78	59
2	R-113	400	6.5	0.40	320	97	86
3	R-11	400	1.5	0.31	200	62	54
4	R-11	400	6.5	0.40	320	92	93

【0086】実施例9

本実施例では、同様に実施例6に示す装置及びCu/SiO₂触媒を用いて、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンのガス化実験を行った。

【0087】ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレンのそれぞれについて、ガス発生量は反応温度の上昇とともに著しく増加した。特にポリエチレンでは超臨界状態で著しいガスの発生量が見られた。

【0088】また、ポリエチレンからの発生ガス組成と反応温度との関係、ポリプロピレンからの発生ガス組成と反応温度との関係、ポリスチレンからの発生ガス組成

* 0～60重量%を占めていることがわかった。また、主にα位に二重結合をもつオレフィン系炭化水素、アルコールおよび環状化合物なども含まれていた。パラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素ともに、炭素数15～25のものが主成分であった。

【0081】本実施例においても本装置を通算2000時間運転したが、構成する耐熱合金の応力腐食割れの発生はなかった。

【0082】実施例8

内容積15.5ccの反応管に水とトリクロロトリフルオロエタン(R-113)を充填し、実施例6に示す装置及びPd/SiO₂触媒を用い、超臨界水用反応管4中で400℃において40分反応させた後、冷水で十分に冷却し内容液中の塩素及びフッ素イオンの量を分析して、充填したフロン中のハロゲンの各々のイオンへの分解率を求めた。その実験結果を後記表中のNo. 1, 2に示す。これらの結果から水の量を増やして圧力を高めるほど分解率が高くなることが明らかになった。

【0083】更に、同様に水とトリクロロフルオロメタン(R-11)を充填し、同じ温度で分解反応を行わせた結果を後記表2中のNo. 3及び4に示す。これらの結果から圧力を高めるほど分解率が增大することが明らかになった。特にRun Na : B-3の圧力360atmの結果から判断すれば、圧力をもう少し高めることによりほぼ完全に分解できることが分かった。

【0084】本実施例においても本装置を通算2000時間運転したが、構成する耐熱合金の応力腐食割れの発生はなかった。

【0085】

【表2】

40 と反応温度との関係を調べた。ポリエチレンでは、300℃まではH₂が殆どであり、残りはCO₂であった。しかし反応温度が300℃以上では炭化水素ガスが増加しCO₂は減少した。また、ポリプロピレンからの発生ガスは365℃から415℃にかけてH₂がガスが増加し、CO₂は減少した。炭化水素ガスは常に50%以上存在し、殆ど変化しなかった。また、ポリスチレンからの発生ガスは365℃から415℃の範囲では、炭化水素ガス以外の全てのガスの割合が温度の上昇とともに減少しており、415℃では炭化水素ガスがほぼ100%となり、ポリエチレン、ポリプロピレンと比較して

CH₄ の割合が大きく、H₂ の割合は小さかった。

【0089】本実施例においても本装置を通算2000時間運転したが、構成する耐熱合金の応力腐食割れの発生はなかった。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、以下に記載されるような効果を奏する。

【0091】(1) 本発明を実施することにより廃棄物処理プラントの破裂や塩の析出等の問題もなく、廃棄物処理プラントの安全性及び信頼性の向上に著しく貢献することができる。

【0092】(2) 超臨界水環境及び亜臨界水環境にあって、耐食合金からなる金属部材の腐食電位を、金属部材に応力腐食割れが発生しなくなる卑な電位に保持されるので、応力腐食割れを防止しつつ有機物の加水分解及び酸化分解を効果的に実施することができる。

【0093】また、本方法及び本装置をフロンガス、ダイオキシン、PCB、フェノール、セルローズ、ゴム、VXガスなどの分解などに適用しても上記の効果が得られる。

【0094】本発明方法を各種有機物分解処理プラントに適用した場合には、プラント内機器の安全性と寿命が*

* 向上し、かつ、プラントにおける不慮の事故を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】物質の温度圧力線図。

【図2】超臨界水中でのAlloy600の他各種合金の応力腐食割れ破断時間と溶存酸素濃度の関係を示す図。

【図3】亜臨界水中でのSUS304鋼の応力腐食割れ破断時間と溶存酸素濃度の関係を示す図。

【図4】超臨界水中でのAlloy600の応力腐食割れ破断時間とN₂H₄/DO₂モル比の関係を示す図。

【図5】超臨界水中でのAlloy600の応力腐食割れ破断時間とDH₂/DO₂モル比の関係を示す図。

【図6】亜臨界水中でのSUS304L鋼及びSUS316L鋼の応力腐食割れ破断率と保持電位の関係を示す図。

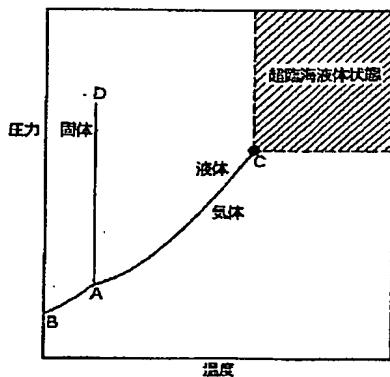
【図7】本発明の廃棄物処理装置の全体構成図。

【符号の説明】

1…廃棄物スラリータンク、2…超臨界用高压ポンプ、3…高压配管、4…超臨界水用反応管、5…超臨界用保圧弁、6…亜臨界水用反応管、7…冷却器、8…亜臨界用保圧弁、9…過酸化水素タンク、10…超臨界用高压ポンプ、11…水酸化ナトリウム溶液タンク、12…中和槽、13…低压ポンプ、14…低压配管。

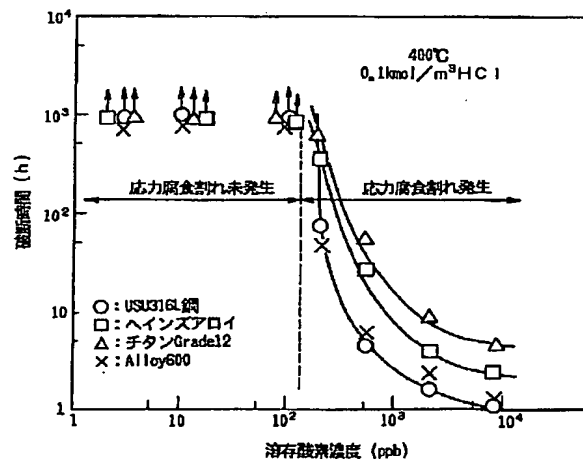
【図1】

図 1



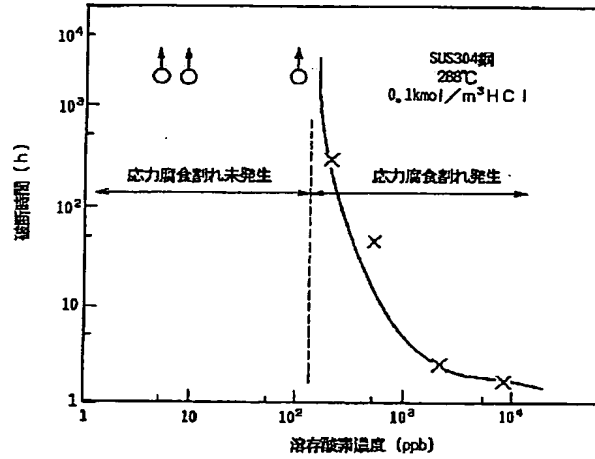
【図2】

図 2



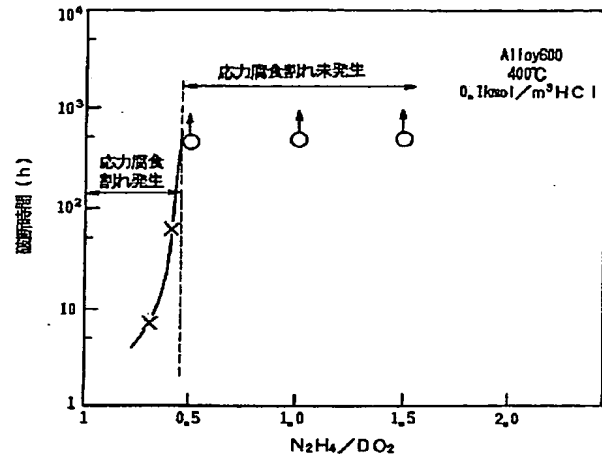
【図3】

図 3



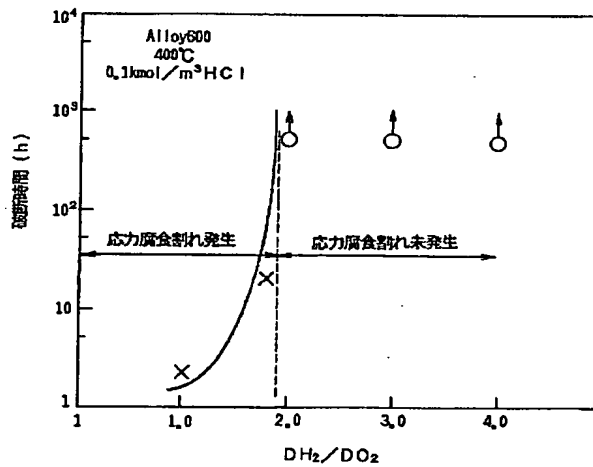
【図4】

図 4



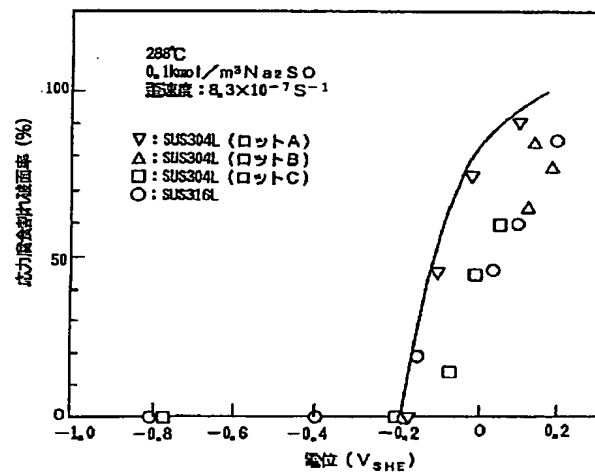
【図5】

図 5

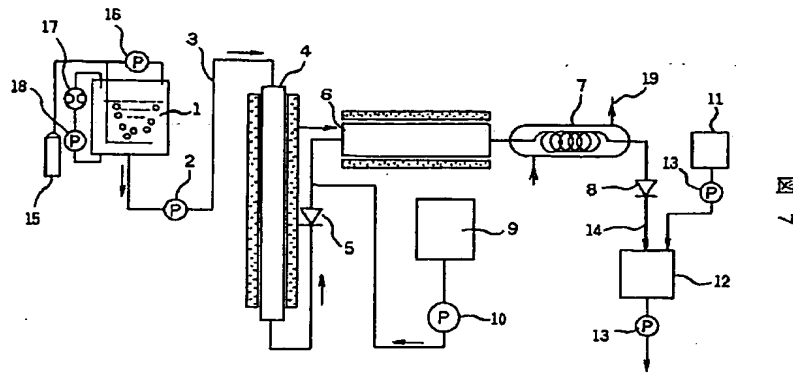


【図6】

図 6



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 3 F 13/00
15/00

識別記号

F I

C 2 3 F 15/00
B 0 9 B 3/00

Z A B